

## OPTICAL ELEMENT AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP7333829  
Publication date: 1995-12-22  
Inventor(s): SOGA TAKASHI; others: 05  
Applicant(s): HITACHI LTD  
Requested Patent: ☐ JP7333829  
Application Number: JP19940124836 19940607  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03F1/08; H01L21/027  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To realize a process for producing optical element capable of realizing a reflection type optical element of high resolution prevented from degrading the contrast of X-ray reflection, facilitating correction of pattern defects in stages for producing the optical element having X-ray absorber patterns and improving the yield.

**CONSTITUTION:** This optical element is formed by disposing an intermedite film 3 which is formed out of a material having a low etching rate to the etching of an X-ray absorber 4 and is used as a protective film of multilayered film 2 between the X-ray absorber 4 and the multilayered film 2 on a substrate 1. Pattern formation is executed without impairing the reflectivity of X-ray reflection parts by etching the X-ray absorber 4 without exposing the multilayered film surface to an etching atmosphere at the time of forming a mask 4' by patterning by X-ray absorber 4. As a result, the reflection surface having the uniform reflectivity is provided in a wide range region on the mask and the mask defects are decreased since the correction by a convergent ion beam is facilitated. The mask for X-ray exposure with which the improvement in the yield is possible in the lithography stage in semiconductor element production is obtd.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-333829

(43) 公開日 平成7年(1995)12月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
G 0 3 F 1/08 Z  
H 0 1 L 21/027 H 0 1 L 21/ 30 5 3 1 M

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-124836

(22) 出願日 平成6年(1994)6月7日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 曾我 隆

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 伊東 昌昭

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 小川 太郎

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 蔭田 利幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学素子およびその製造方法

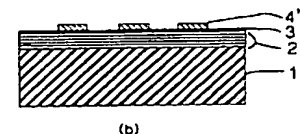
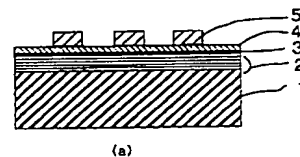
#### (57) 【要約】

【目的】 X線反射のコントラスト低下を防止した高解像度の反射型光学素子を実現することと、X線吸収体パターンを有する光学素子の製造工程におけるパターン欠陥を修正することが容易で、歩留まり向上の図れる製造方法を実現することにある。

【構成】 基板1上のX線吸収体4と多層膜2の間に、X線吸収体4のエッチングに対してエッチング速度の遅い材質で多層膜2の保護膜となる中間膜3を設けたもの。X線吸収体4をパターン化してマスク4'を形成する際に、多層膜面をエッチング雰囲気には曝さずにX線吸収体4をエッチングし、X線反射部の反射率を損なうことなくパターン形成を行う。

【効果】 マスク上の広範囲領域で均一な反射率の反射面を提供し、また、集束イオンビームによる修正も容易になるためマスク欠陥が低減し、半導体素子製造のリソグラフィ工程における歩留まり向上が可能なX線露光用マスクが得られる。

図1



1…基板、  
2…多層膜、  
3…中間膜、  
4…X線吸収体、  
4'…パターン化されたX線吸収体、  
5…レジストパターン

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、屈折率の異なる少なくとも2種類の物質の薄膜が交互に積層されたX線もしくは極紫外線を反射する多層膜と、前記多層膜上に配設された多層膜を保護する中間膜と、さらに前記中間膜上に配設されたX線もしくは極紫外線の吸収体パターンとを有して成る光学素子。

【請求項2】上記中間膜を、上記吸収体を所定のパターンに加工する場合の吸収体のエッチング速度よりもエッチング速度が遅い材質で構成して成る請求項1記載の光学素子。

【請求項3】上記中間膜の膜厚を、上記多層膜の周期長に対し、実質的に整数倍の膜厚で構成して成る請求項1もしくは2記載の光学素子。

【請求項4】上記中間膜の膜厚を、5～20nmとして成る請求項1乃至3何れか記載の光学素子。

【請求項5】上記中間膜を、C、Cr、Al、Ni、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC及びBNからなる群から選ばれる少なくとも1種の物質で構成すると共に、上記吸収体を、W、Ta、Pt、Au及びGeからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属薄膜で構成して成る請求項1乃至4何れか記載の光学素子。

【請求項6】請求項1乃至5何れか記載の光学素子より構成される反射型マスク。

【請求項7】請求項1乃至5何れか記載の光学素子より構成される回折格子。

【請求項8】請求項1乃至5何れか記載の光学素子より構成される反射型フレネルレンズ。

【請求項9】基板上に屈折率の異なる少なくとも2種類の物質の薄膜を交互に積層してX線もしくは極紫外線を反射する多層膜を形成する工程と、前記多層膜の保護層として中間膜を形成する工程と、前記中間膜上にX線もしくは極紫外線の吸収体パターンを形成する工程とを有して成る光学素子の製造方法。

【請求項10】上記中間膜を形成する工程を、C、Cr、Al、Ni、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC及びBNからなる群から選ばれる少なくとも1種の物質を含む薄膜形成工程で構成すると共に、上記吸収体パターンを形成する工程を、W、Ta、Pt、Au及びGeからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属薄膜を形成する工程と、前記金属薄膜を予め定められた所定のマスクパターンを介してリソグラフィによりパターン化する工程とで構成して成る請求項9記載の光学素子の製造方法。

【請求項11】上記中間膜を形成する工程において、形成する薄膜の膜厚を5～20nmとすると共に、上記多層膜の周期長に対し、実質的に整数倍の膜厚となるように形成する工程として成る請求項9もしくは10記載の光学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、X線もしくは極紫外線を反射する光学素子及びその製造方法に係り、特に投影露光装置に用いるX線の反射型マスク、回折格子、反射型フレネルレンズ等に好適な光学素子及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】マスク上に描かれた半導体素子等の回路パターンを、ウェハ上に転写する投影露光装置には、微細なパターンの転写を行なうために、高い解像力が要求される。一般に、投影光学系の開口数(NA)が大きいほど、あるいは露光波長が短いほど解像力は向上する。しかし、大きなNAはパターン転写時に焦点深度の低下をもたらすので、実用上その大きさには限界がある。

【0003】一方、X線領域もしくはこれに近い波長の極紫外線領域では、物質の屈折率が1に極めて近いので、透過型レンズの使用は困難で、反射型光学系を使用する必要がある。近年、反射膜として屈折率の異なる2種類の物質の薄膜を交互に多数積層した多層膜鏡が実用化され、X線の直入射反射が可能となってきたため、投影露光装置の光源としてX線を使用し、解像力を向上させる検討が盛んに行なわれている。

【0004】図2は、反射型マスクとして従来提案されている二種類の構造例を示す要部断面図である。同図(a)は、その一例を示すもので、基板1の上に、重元素を主とする物質と軽元素を主とする物質を交互に多数積層した多層膜2を、所定のマスクパターンをリソグラフィにより転写する工程、すなわち、レジスト等をマスクにしたエッチングにより部分的に除去する工程により作製される構造である。

【0005】同図(b)は、他の例を示すもので、基板1の上に、重元素を主とする物質と軽元素を主とする物質を交互に多数積層した多層膜2を形成し、さらにこの多層膜上にX線吸収体層を形成し、これを選択的にエッチングすることによりパターン化し、X線吸収体のパターン4'を形成する工程、すなわち、レジスト等をマスクにしたエッチングによりX線吸収体を部分的に除去する工程により作製される構造である。

【0006】なお、このようなX線投影露光装置に使用されるX線露光用の反射型マスクに関連するものとして、例えば特開昭64-4021号公報が挙げられる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術の図2

(a)に示す構造を製作する場合、X線を反射する部分となる多層膜2の表面は、リソグラフィによるマスクパターン形成時にレジストマスク等により保護され、イオン照射等による損傷を受けずに加工できるため反射率の高いパターンが形成できる。しかし、マスクとして残すべきパターンの多層膜が欠損した場合、その欠損部分のみを反射面として修正することは、極めて困難である。

その理由は、多層膜2が屈折率の異なる2種類の物質の薄膜を交互に積層したもので構成され、成膜構造が複雑であるからである。

【0008】一方、上記従来技術の図2(b)に示す構造を製作する場合、X線吸収体を選択的にエッチング除去する領域内において、全ての場所で等速度でエッチングを進行させることは困難である。したがって、X線吸収体のエッチングが早く進行して露出した多層膜2の部分は、他のエッチングが遅い部分のエッチングを終了するまでの時間の間エッチング雰囲気中に曝され続け、多層膜2の層数の減少や表面荒れなどの損傷を受ける。

【0009】また、製造工程で発生するX線吸収体パターン部4'の欠陥を修正する場合、余分なX線吸収体は集束イオンビームによりエッチング除去するが、この時、多層膜2は同様に層数の減少や表面粗れ、多層膜の相互拡散による構造変調等の損傷を受ける。損傷を受けた多層膜2は、X線の反射率が低下するため、X線吸収体パターン部4'で反射するX線とのコントラストが低下するという問題があった。

【0010】したがって、本発明の目的は、上記従来技術の図2(b)に示す構造上の問題点を解消することにある。第1の目的は、広範囲で高い反射率を持った多層膜の上に、X線吸収体パターンを有する光学素子、すなわち、コントラスト低下を防止した高解像度の反射型光学素子を提供することにある。第2の目的は、広範囲で高い反射率を持った多層膜の上に、X線吸収体パターンを有する光学素子の製造工程における反射部分の欠損やパターン欠陥の修正が容易にでき、歩留まりの高い改良された光学素子の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的を達成するために、本発明の光学素子は、基板上に、屈折率の異なる少なくとも2種類の物質の薄膜が交互に順次積層されたX線を反射する多層膜の上に、この多層膜を保護する中間膜を配設し、この中間膜の上にX線吸収体のパターンを配設して構成したものである。

【0012】この多層膜を保護する中間膜は、X線吸収体を選択的にエッチングする場合の雰囲気において、X線吸収体のエッチング速度よりも小さいエッチング速度を有する材質であることが好ましい。なおかつ、中間膜を透過する際のX線強度の減衰を極力小さくするために、中間膜に用いる材質のX線線吸収係数と中間膜の膜厚との積が小さいことが好ましい。しかも、中間膜の膜厚を多層膜の周期長の整数倍とすることが好ましく、これにより、中間膜表面で反射したX線と多層膜で反射したX線の位相が一致し、反射率を向上することになる。

【0013】中間膜として用いるのに好ましい材質は、C、Cr、Al、Ni、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC又はBNであり、これら2種以上の複合組成膜であっても良い。また、膜の構造は単層が望ましい

が、必要に応じて多層膜構造とすることもできる。

【0014】中間膜の厚さは、多層膜に入射するX線の強度を極力減衰させないことを配慮して、できるだけ薄くすることが望ましく、1~100nmが好ましく、実用的には更に5~20nmの範囲がより好ましい。膜厚1nmは現在の技術で成膜できる限界であり、それ以下の膜厚を実現することが困難であることから、また、100nmを超えると著しくX線の吸収が大きくなることからである。中間膜のX線透過率は、少なくとも80%は欲しい。そのためにはこのように薄膜化することが必要となる。

【0015】X線吸収体としては、例えばW、Ta、Pt、Au、Ge等の重金属が使用でき、X線の吸収率が高く、しかもリソグラフィによるパターン形成時のエッチング速度が、中間膜のそれよりも速く、加工し易い材質で形成するが好ましい。

【0016】なお、本発明の光学素子の応用例として代表的なものは、リソグラフィにより微細加工する際のX線露光用反射型マスクであり、LSIや液晶表示装置等の電子装置の製造に有効であるが、その他、回折格子、反射型フレネルレンズ等の光学素子についても適用でき、同様に高性能の素子を高い歩留まりで実現することができる。

【0017】また、上記第2の目的を達成するために、本発明の光学素子の製造方法は、基板上に屈折率の異なる少なくとも2種類の物質の薄膜を交互に積層してX線もしくは極紫外線を反射する多層膜を形成する工程と、前記多層膜の保護層として中間膜を形成する工程と、前記中間膜上にX線もしくは極紫外線の吸収体パターンを形成する工程とを設けて構成したものである。

【0018】この中間膜は、上記光学素子の場合と同様に、X線吸収体をエッチングする場合の雰囲気において、X線吸収体のエッチング速度よりも小さいエッチング速度を有する材質であることが好ましい。なおかつ、中間膜を透過する際のX線強度の減衰を小さくするために、中間膜に用いる材質のX線線吸収係数と中間膜の膜厚との積が小さいことが好ましい。

【0019】そして具体的には、上記中間膜を形成する工程を、C、Cr、Al、Ni、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC及びBNからなる群から選ばれる少なくとも1種の物質を含む薄膜形成工程で構成すると共に、上記吸収体パターンを形成する工程を、W、Ta、Pt、Au及びGeからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属薄膜を形成する工程と、前記金属薄膜を予め定められた所定のマスクパターンを介してリソグラフィによりパターン化する工程とで構成することである。

【0020】上記中間膜を形成する工程において、形成する薄膜の膜厚は1~100nm、より好ましくは5~20nmとすることであり、多層膜の周期長に対し、実質的に整数倍の膜厚となるように形成する工程とするこ

10

20

30

40

50

とである。

【0021】なお、多層膜、X線吸収体および中間膜の形成方法としては、マグネトロンスパッタ法が好ましいが、その他に、イオンビームスパッタ法、電子ビーム蒸着法、CVD法、抵抗加熱蒸着法など、周知の成膜方法をも使用することができる。

【0022】また、X線吸収体をパターン化するためのレジストマスクパターンの形成方法としては、電子ビーム描画の他に、収束イオンビーム、水銀ランプやエキシマレーザによる光学露光によってもよい。

【0023】また、レジストマスクを用いてX線吸収体をパターン化するには、各種のドライエッチングによるパターン形成方法が有効であるが、例えばプラズマを利用した反応性イオンエッチング、特に低温ドライエッチングが好ましい。

【0024】

【作用】多層膜の保護膜として中間膜を設けることにより、X線吸収体のパターン形成、および修正をするためのエッチングを行う場合に、多層膜をエッチング雰囲気

に曝すことがないため、多層膜の層数の減少や表面粗れ、相互拡散などによる損傷がなく、高いX線反射率を有する面が広範囲で得られる。

【0025】中間膜は上記のように、X線吸収体のパターン形成時および／またはパターン修正時に加工ビームや反応ガスから多層膜表面が損傷を受けないように保護する作用を有している。したがって、その機能を発揮するためには、X線の吸収損失を最小限にして、X線吸収体のパターン形成時にエッチングに対する耐性が十分に確保されていること、すなわち、X線吸収体と中間膜とのエッチング速度差が大きく、パターン形成が完全に終了した段階でもX線吸収体がエッチング除去された跡に中間膜が残っており、多層膜を被覆して十分に保護膜として作用していることである。

【0026】

【実施例】以下、本発明の一実施例を図面にしたがって説明する。

＜実施例1＞図1は、本発明の一実施例の反射型マスクの製造方法を示す工程図である。同図(a)に示すように、基板1は厚さ5mmのSiであり、予め表面粗さがrms(2乗平均根)値で0.3nmの光学研磨が施されている。この基板上にマグネトロンスパッタ装置を用いて、多層膜2、中間膜3、X線吸収体4を順次積み上げ積層した。多層膜2は、厚さ2.5nmのMo薄膜と、厚さ4.2nmのSi薄膜を、交互に各々50層積層した。この時、波長13nm、入射角5°のX線に対して多層膜2での反射率は60%であった。中間膜3はAlを10nm積層し、X線吸収体4はWを100nm積層した。次いで、X線吸収体4上に電子線レジストP

5を形成した。

【0027】次いで同図(b)に示すように、X線吸収体(W)4の露出部分を反応性イオンエッチングにより除去し、そのパターン4'を形成した。エッチング反応ガスとしてはSF<sub>6</sub>を用い、ガス圧力を0.05~15Paの範囲で行った場合、Wのエッチング速度は中間膜(A1)3のエッチング速度の20倍以上であり、100nmの厚さのWをエッチングするために要した時間と同じ時間をさらに追加した場合でも5nm以上の厚さのA1で多層膜2を保護できる。X線吸収体4を基板上全面でエッチングを終了しても多層膜2の露出は見られなかった。レジストパターン5はアセトン等の有機溶剤への浸漬もしくは酸素プラズマエッチングにより容易に除去することができ、図1(b)に示す構造の反射型マスクが得られた。

【0028】なお、波長13nmのX線の透過率は、厚さ10nmの中間膜(A1)3では95%であり、入射角5°のX線に対し、反射面でのX線反射率は54%を示した。さらに、中間膜(A1)3の膜厚を多層膜2の周期長である6.7nmに一致させた場合には、入射角5°のX線に対し、反射面でのX線反射率は58%を示した。

【0029】以上の工程で、X線吸収体をパターン化しマスクを形成する際の歩留まりは従来通り70%程度であったが、欠陥を生じたマスクについては、いずれも以下のような欠陥修正法によって容易に修正でき、完全に正常なものとして使用可能となり最終的に歩留まり100%を達成することができた。

【0030】すなわち、本実施例の構造の反射型マスクの欠陥修正法は、X線吸収体のパターン4'を構成するWの欠損部に対してはW(CO)<sub>6</sub>を用いた集束イオンビームアシストデポジションによりWを局部的に成膜し、欠陥部分を埋めた。一方、Wの除去が不完全な部分に対してはGaイオンによる集束イオンビームエッチングによりWを除去したところ、反射部(Wパターン4'に覆われていない多層膜2の表面)でのX線反射率は50%を示した。

【0031】この反射型マスクを投影露光装置に用い、X線源からのX線を反射させ、所定のパターンを半導体基板上のX線レジストに投影し、半導体素子の製造に適用した。それにより、マスク全面に対応する半導体基板上で0.1μmの微細なパターンを形成できた。これにより半導体素子製造のリソグラフィ工程における歩留まりが格段に向上した。

【0032】なお、上記実施例では中間膜3としてAlを用いたが、その他C、Cr、Ni、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC、BNについて、単一組成のものと2種以上の複合組成のものとを作成し、各々X線吸収体4とのエッチング速度の比率から明らかとなる必要な膜厚を積層することにより同様の結果が得られた。中間

10

20

30

40

50

膜3を構成するこれらの組成についてさらに詳細に実験検討したところ、X線吸収体4とのエッチング速度差が大きくエッチング耐性に優れている点、X線の吸収損失が少い点、成膜の容易さ等の特性を総合的に考慮し、強い序列をもうければ、次のように優れている順から3つのグループに分類できる。

Aグループ [C、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC] > Bグループ [Cr、BN] > Cグループ [Al、Ni、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]。

【0033】なお、X線吸収体4としてはWを用いたが、その他Ta、Pt、Au、Geを用いることもできた。

【0034】多層膜2、X線吸収体4および中間膜3の形成法としては、マグネトロンスパッタ法を用いたが、これについてもその他周知の成膜方法が用いられ、例えばイオンビームスパッタ法、電子ビーム蒸着法、CVD法、抵抗加熱蒸着法などが使用できる。

【0035】さらに、レジストパターン5の形成方法としては、電子ビーム描画の他に、収束イオンビーム、水銀ランプやエキシマレーザによる光学露光によってもよい。

【0036】〈実施例2〉実施例1と同様にして、ただし、上記図1に示したX線吸収体のパターン4'を所定の幅のラインとスペースの繰返しパターンとして、回折格子を製造した。この場合も実施例1と同様の効果が得られた。

【0037】〈実施例3〉実施例1と同様にして、ただし、上記図1に示したX線吸収体のパターン4'を同心円状の所定の幅のラインとスペースの繰返しパターンと

し、外周に行くにしたがい細くなるパターンを形成して、反射型フレネルレンズを製造した。この場合も実施例1と同様の効果が得られた。

【0038】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により所期の目的を達成することができた。すなわち、本発明の光学素子の一つである反射型マスクにおいては、X線を反射する多層膜の上にX線吸収体のパターンを形成、あるいは修正する際に、多層膜上にそれを保護する中間膜を設けることで、多層膜からなるX線反射部に損傷を与えることがないため、反射率が低下する欠陥発生を低減できるので、投影露光するパターンの欠陥も低減できることから半導体素子製造のリソグラフィ工程における歩留まりが向上する。また、その他の光学素子である回折格子や反射型フレネルレンズについても同様であり、X線吸収体のパターン形成、あるいは修正に有効で歩留まりが格段に向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例となる反射型マスクの製造方法を示す工程図である。

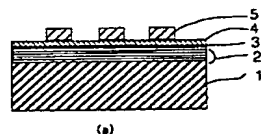
【図2】従来の反射型マスクの構造を示す図である。

【符号の説明】

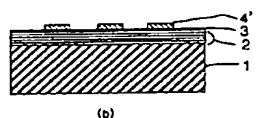
- 1…基板、
- 2…多層膜、
- 3…中間膜、
- 4…X線吸収体、
- 4'…パターン化されたX線吸収体、
- 5…レジストパターン。

【図1】

図1



(a)

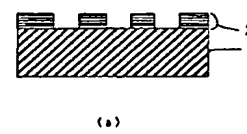


(b)

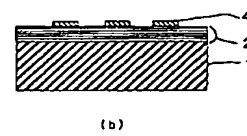
- 1…基板、
- 2…多層膜、
- 3…中間膜、
- 4…X線吸収体、
- 4'…パターン化されたX線吸収体、
- 5…レジストパターン

【図2】

図2



(a)



(b)

フロントページの続き

(72)発明者 老泉 博昭  
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 山梨 弘将  
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内  
(72)発明者 松坂 尚  
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内